Ueber cyklische asymmetrische Ammoniumsalze

mit besonderer Berücksichtigung der Isomeriefrage und der Doppeldissoziation.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Robert Oechslen
aus Geislingen a. d. St.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tübingen,
Verlag von Franz Pietzcker
1902.

Von der Fakultät angenommen

am 4. Juni 1902.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Edgar Wedekind, auf dessen Veranlassung ich nachstehende Arbeit unternahm, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die vielfache Unterstützung und Förderung, die er dieser Arbeit zu Teil werden liess.

Ebenso danke ich Herrn Dr. A. Fock bestens für die Liebenswürdigkeit, mit der er die krystallographischen Daten lieferte.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung und Theorie 9

Experimenteller Teil

1. Versuche in der Tetrahydroisochinolinreihe . . 32
   a) Verfahren zur Darstellung tertiärer Tetrahydroisochinolinbasen 32
   b) Quartäre Ammoniumsalze und Vergleich der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Kombinationen 39
2. Isomere Diammoniumsalze 44
3. Spaltungsversuche mit d-Camphersulfosäure . . 49
4. Beobachtungen über Doppeldissoziation 50
5. Spezielle Versuche mit tertiären und quartären Tetrahydrochinolinen.
   a) Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin 58
   b) Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid . . 63
   c) Reduktionsversuche mit N-Phenacyltetrahydrochinolin und Chinoliniumjodidessigsäureäthylester 66

Einleitung und Theorie.

Den ersten Fall wirklicher Isomerie bei asymmetrischen quartären Ammoniumbasen beobachtete Wedekind[1]) als er das Phenylmethylallylbenzylammoniumjodid auf drei verschiedenen Wegen darstellte:

1. durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin,
2. „ „ „ Methyljodid „ Benzylallylanilin,
3. „ „ „ Benzyljodid „ Allylmethylanilin,

entsprechend folgendem Schema:

I	II	III
$J\diagdown\diagup C_6H_5$	$J\diagdown\diagup C_6H_5$	$J\diagdown\diagup C_6H_5$
$N\text{-}CH_3$	$N\text{-}C_3H_5$	$N\text{-}CH_3$
$C_3H_5\diagup\diagdown CH_2.C_6H_5$	$CH_3\diagup\diagdown CH_2\text{-}C_6H_5$	$C_6H_5.CH_2\diagup\diagdown C_3H_5$

Hiebei war das nach II erhaltene Produkt verschieden von den nach I und III erhaltenen Salzen, die unter sich gleich waren. Die Jodide, Bromide und Chloride des Phenylallylbenzylmethylammoniums bilden durchgehend isomere Reihen und die Isomerie erhält sich auch in den Doppelsalzen mit Platinchlorwasserstoffsäure und Goldchlorwasserstoffsäure. Ersetzt man in obiger Kombination Benzyl durch Aethyl, so lässt sich ein Unterschied in den Additionsprodukten nur während der Bildung beobachten, indem einmal direkt Krystalle erhalten

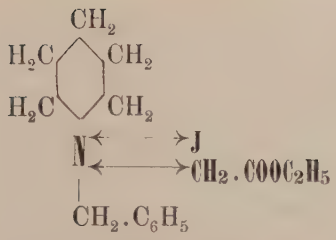
[1]) E. Wedekind, Ber. 32, 517 ff. (1899).

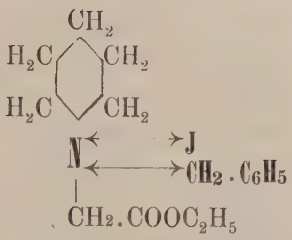
werden (nach Bildungsweise I in obigem Schema), die beiden andern Kombinationen aber Oele liefern, die durch geringe mechanische Einflüsse (Kratzen mit dem Glasstab) in die erste übergehen. Bei dem Aethylallylbenzylphenylammoniumjodid aber ist die Grenze der Raumerfüllung schon erreicht, indem dieser Körper nur durch Addition von Benzyljodid an Allyläthylanilin sich bildet (nach III in obigem Schema), während auf den beiden andern Wegen keine krystallinischen Produkte mehr erhalten werden.

Mit asymmetrischen cyklischen Ammoniumsalzen wurden in Bezug auf Stereoisomerie zuerst Versuche in der Piperidinreihe von Mentschutkin[1]) angestellt, der das Aethylallylpiperidiniumjodid durch Anlagerung von Allyljodid an Aethylpiperidin und von Aethyljodid an Allylpiperidin darstellte. Durch Vergleichung der aus diesen Verbindungen über die Chloride erhaltenen Chloroplatinate wurde die Identität beider Salze festgestellt. Ebenso fand C. de Brereton Evans[2]), dass die aus Aethylpiperidin und Propyljodid einerseits und aus Propylpiperidin und Aethyljodid andererseits dargestellten Produkte zu demselben Aethylpropylpiperidiniumjodid führten. Da bei diesen Salzen mit der Möglichkeit zu rechnen war, dass die eingeführten Radikale noch zu klein seien, um die Bildung von Stereoisomeren zu veranlassen, so versuchte Wedekind[3]) möglichst grosse, unter sich sehr verschiedene Radikale in das Piperidin einzuführen. Zu diesem Zweck kombinierte er das Benzylpiperidin mit Jodessigsäureäthylester und den Piperidinoessigsäureäthylester mit Benzyljodid, entsprechend folgendem Schema:

---

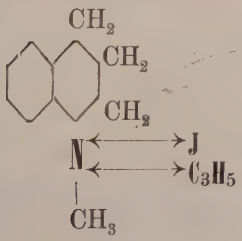
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 227 u. Ber. 28, 1398—1407.
[2]) Journal of the chemical Soc. 71, 522.
[3]) Ber. 35, 180



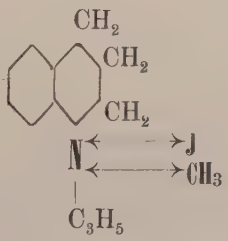


Er gelangte aber auf beiden Wegen zu demselben Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester. Da nun das Ausbleiben der erwarteten Stereoisomerie in diesem Fall wahrscheinlich in der symmetrischen Konstruktion des Piperidinrings zu suchen war, so wurden mit dem an sich schon unsymmetrischen Tetrahydrochinolin Versuche angestellt. Es wurde Kairolin mit Allyljodid und Allyltetrahydrochinolin mit Methyljodid verbunden[1]):

I



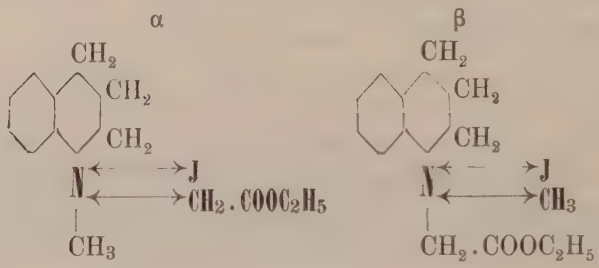
II



Beide Kombinationen führten zu demselben Produkt, die Krystalle unterschieden sich nur im Habitus, indem I in Tafeln, II in Prismen des monoklinen Systems krystallisiert. Das Nichtauftreten von Stereoisomeren berechtigte zu der Annahme, dass die beiden eingeführten Alkylgruppen für ein derartiges Zustandekommen noch zu beweglich seien, und Wedekind versuchte daher, diese beiden durch Benzyl und den Jodessigesterrest zu ersetzen,

[1]) Ber. 35, 183.

doch war das Benzyltetrahydrochinolin eine zu schwache Base, um noch Jodessigester zu addieren. Es wurde daher Kairoliniumjodidessigsäureäthylester[1]) der Untersuchung unterworfen. Bei diesen Versuchen ergab sich nun, dass bei der Kombination von Kairolin mit Jodessigsäureäthylester (α) neben dem bei der Kombination von Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester mit Methyljodid (β



allein auftretenden Kairoliniumjodidessigsäureäthylester noch ein zweiter, um rund 50° höher schmelzender Körper auftritt, der auch in der Krystallform mit der β-Kombination nicht übereinstimmt. Bei den gleichen Versuchen mit Jodessigsäuremethylester bildete sich sogar noch ein dritter Körper, der aber wegen seiner geringen Menge nicht analysiert werden konnte. Der bei der α-Kombination als Nebenprodukt auftretende Körper gab aber Analysenresultate, die mit der Theorie um ca. 1 % nicht stimmten.

Ich habe es mir nun zur Aufgabe gemacht, diese Versuche weiterzuführen, einerseits um festzustellen, ob bei weiterer Vergrösserung der Radikale doch nicht noch Isomere zu fassen sind, wie bei den fettaromatischen Ammoniumsalzen, andererseits um die Konstitution der bei der Anlagerung von Jodessigester an Kairolin entstehenden Nebenprodukte endgültig aufzuklären.

[1]) Annalen 318, 110.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung asymmetrischer cyklischer Ammoniumsalze wurde für die vorliegende Arbeit zunächst das Tetrahydrochinolin gewählt. Die tertiären Tetrahydrochinolinbasen stehen, was Basizität betrifft, den substituierten Anilinen[1]) sehr nahe, sind sogar noch etwas stärker basisch als diese, da z. B. nur Dimethylanilin noch Jodessigester addiert, während dieser Ester sich auch an Aethyltetrahydrochinolin, wenn auch langsam, anlagert. Die genannte Base ist in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrisch genug gebaut, so dass also der Grund für ein Ausbleiben von Isomerie nicht in der Symmetrie des Ringgebildes gesucht werden kann, wie dies in der Piperidinreihe gethan wird. Als ganz besonders geeignet aber für diese Arbeit schienen Abkömmlinge des Tetrahydroisochinolins zu sein. Die tertiären Tetrahydroisochinoline vereinigen mit grosser Asymmetrie der Molekel sehr starke Basizität; es konnten daher sehr grosse Radikale an dieselben angelagert werden. Möglichst grosse Radikale mussten aber gewählt werden, um einer oscillierenden Platzveränderung, die das Auftreten von Isomeren verhindert, wirksam vorzubeugen.

Ueber tertiäre Tetrahydroisochinolinbasen, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung quartärer Salze dienten, war bisher wenig bekannt. Ferratini[2]) stellte das Jodmethylat des N-Methyltetrahydroisochinolins dar und erhielt daraus durch Destillation mit Kali eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base, die er als N-Methyltetrahydroisochinolin erkannte und durch das Chloroplatinat und Pikrat weiter charakterisierte. Da nach dieser Methode die Tertiärbasen des Tetrahydroisochinolins schwer zugänglich sind, wurde ein Versuch gemacht, sie nach

[1]) Annalen 318, 109.

[2]) Gazz. chim. 22, II, 425 (1893).

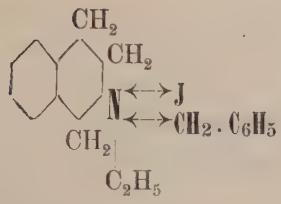
dem bei den tertiären Tetrahydrochinolinen üblichen Verfahren, durch Hydrieren des betreffenden Chinolinjodalkylats mit Zinn und Salzsäure, zu gewinnen. Es zeigte sich, dass auf diesem Wege die bisher kaum bekannten N-Alkyltetrahydroisochinoline leicht zugänglich sind und zwar mit Ausbeuten, welche die in der normalen Reihe teilweise erheblich übertreffen[1]). Es wurden nach dieser Methode dargestellt: Isokairolin (N-Methyltetrahydroisochinolin) $CH_3.N:(iC_6H_4:C_3H_6)$ Ausbeute 77%), N-Aethyltetrahydroisochinolin $C_2H_5.N:(iC_6H_4:C_3H_6)$ (Ausbeute 79%), und N-Benzyltetrahydroisochinolin $C_7H_7.N:(iC_6H_4:C_3H_6)$ (Ausbeute 43%, die sich bei Darstellung grösserer Mengen wohl noch steigern lässt). Sauerstoffhaltige Tertiärbasen, die nach dieser Methode[2]) nicht zugänglich sind, wurden in Analogie mit dem beim Tetrahydrochinolin[3]) üblichen Verfahren dargestellt. So entsteht Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester und N-Phenacyltetrahydroisochinolin durch Einwirkung von Chloressigsäureäthylester bezw. Phenacylbromid (1 Mol.) auf zwei Molekeln Tetrahydroisochinolin.

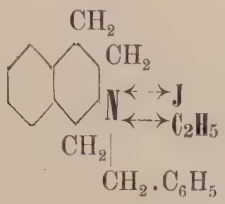
Um nun die Frage, ob durch Darstellung von quartären asymmetrischen Tetrahydroisochinoliniumsalzen auf verschiedenen Wegen Isomere zu erhalten sind, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, wurde das Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid sowohl durch Anlagerung von Benzyljodid an Aethyltetrahydroisochinolin, als durch Kombination von Aethyljodid mit Benzyltetrahydroisochinolin gewonnen, entsprechend folgendem Schema:

[1]) Vergl. Ausbeute beim Kairolin ca. 50% der Theorie. Ber. 18, 2388.

[2]) Vergl. die negativen Versuche in der Chinolinreihe: Experimenteller Teil S. 66—68.

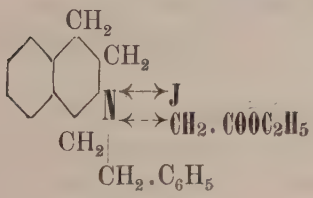
[3]) Wedekind, Annalen 318, 111 und Kunckell, Ber. 30, 576.

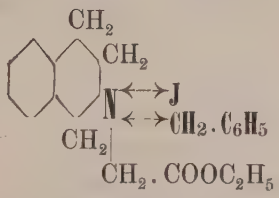




Die beiden so erhaltenen Salze erwiesen sich als vollkommen identisch, sowohl in chemischer Beziehung als in Krystallform und im Schmelzpunkt.

Da es möglich war, dass das Radikal Aethyl noch zu klein sei, um das Zustandekommen von Stereoisomeren zu veranlassen, so wurde dasselbe durch den Essigesterrest ersetzt. Der Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester wurde auf folgenden Wegen dargestellt:





also einmal aus Benzyltetrahydroisochinolin und Jodessigsäureäthylester, das andere Mal aus Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester und Benzyljodid. Auch diese beiden Körper erwiesen sich chemisch und physikalisch als identisch.

Ausgehend von der Auffassung der tertiären Tetrahydroisochinoline als cyklische Alkylbenzylamine [1]), konnte man die Erklärung obiger Thatsache in der grossen Aehnlichkeit der so in der Molekel befindlichen beiden Benzylreste suchen, wenn dies auch sehr unwahrscheinlich ist.

---

[1]) Bamberger und Dieckmann, Ber. 26, 1209.

Ein Versuch, den Benzylrest durch den Phenacylrest zu ersetzen, stiess aber auf experimentelle Schwierigkeiten. Es gelang wohl durch Kombination von Phenacylbromid mit Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester ein, wenn auch schwer krystallisierendes asymmetrisches Ammoniumsalz zu erhalten, doch ist es nicht möglich, auf dem andern Weg: Anlagerung von Bromessigsäureäthylester an N-Phenacyltetrahydroisochinolin zu einem krystallisierten Produkt zu gelangen.

Da sich also bei diesen Versuchen, die sich auf Körper mit einem asymmetrischen Stickstoffatom in der Molekel erstreckten, keine Isomeren ergeben hatten, so wurden schliesslich solche Körper dargestellt, in denen sich zwei asymmetrische Stickstoffatome befinden. Bisher lagen in dieser Richtung nur Versuche von O. Aschan[1]) vor. Derselbe hatte versucht, durch Addition von Jodmethyl an Aethylendipiperidid $C_2H_4(C_5H_{10}N)_2$ zu Isomeren zu gelangen. Er bekam auch bei der fraktionierten Krystallisation zwei Fraktionen, die sich um 3° im Schmelzpunkt unterschieden, doch erwiesen sich beide Körper bei weiterem Umkrystallisieren als identisch[2]). Addition von Benzylchlorid an Aethylendipiperidid[2]) führte zu demselben negativen Resultat.

Ich hielt auch bei diesen Körpern die Darstellung auf zwei Wegen für aussichtsvoller, einmal in Anlehnung an alle bisherigen Versuche und weil mir orientierende Versuche mit Kairolin + Aethylenjodid gezeigt hatten, dass diese Kombination nur in einer Form auftritt[3]).

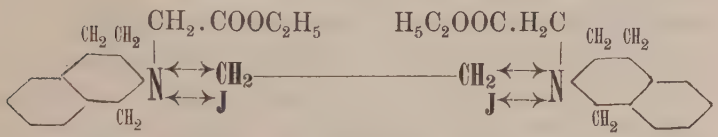
[1]) Ber. 32, 988.

[2]) Nach einer gütigen Mitteilung des Herrn O. Aschan.

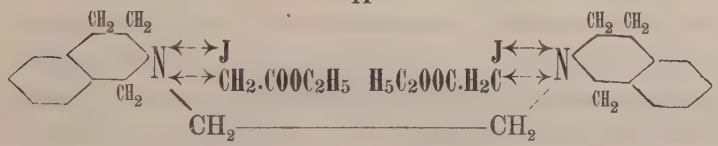
[3]) Es wurde sowohl Kairolin mit Aethylenjodid als auch Aethylenditetrahydrochinolid mit Jodmethyl kombiniert (vgl. das Schema auf S. 17, Anmerkung):

Es wurde einerseits Tetrahydroisochinolinoessigsäure-äthylester (2 Mol.) mit Aethylenjodid kombiniert, andererseits an das Aethylenditetrahydroisochinolid $C_2H_4(iC_6H_4 \cdot C_3H_6 : N)_2$ zwei Molekeln Jodessigsäureäthylester angelagert, entsprechend folgendem Schema:

I



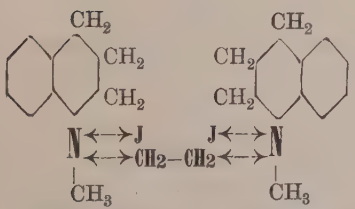
II



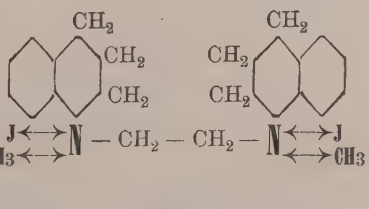
Durch fraktionierte Krystallisation des nach I erhaltenen Körpers sind keine Isomeren zu bekommen,

---

I

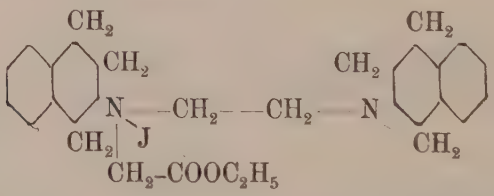


II



Ein Versuch, Aethylendikairoliniumjodid (I) durch Krystallisation in Fraktionen zu zerlegen, schlug fehl, da immer nur ein Körper von der verlangten Zusammensetzung erhalten wurde, der bei 164—165° schmolz. Bei der Darstellung nach II erhält man einen nach dem Waschen mit Aether roh bei 145°—146° schmelzenden krystallinischen Körper, der bei einem Versuch, ihn umzukrystallisieren, verschmierte. Da wegen Mangels an Material keine Analyse gemacht werden konnte, so bleibt es fraglich, ob ein Isomeres vorlag.

sondern man erhält den Aethylenditetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester in einheitlichen Krystallen vom F. P. 168°—169°. Betritt man nun den Weg II, um zu diesem Körper zu gelangen, so erhält man bei Zugabe von 2 oder etwas mehr Molekeln Jodessigsäureäthylester zu Aethylenditetrahydroisochinolid als Rohprodukt ein gelbbraunes Krystallpulver, das nach erschöpfendem Waschen mit Aether und Trocknen im Exsiccator bei 51°—53° unter starkem Schäumen schmilzt, wobei die Schmelze stark nach Jodessigester riecht. Eine Analyse dieses sehr labilen Körpers zeigte aber, dass er die verlangte Zusammensetzung hat. Sehr labil ist dieses Additionsprodukt zu nennen, da der an der Luft bald verschmierende Körper beim Umkrystallisieren aus Essigester, aus dem er mit Ligroin gefällt wird, ein mikroskopisches schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver vom F. P. 157°—159° bildet, das sich durch die Analyse als das Monoadditionsprodukt mit nur einem pentavalenten Stickstoffatom von der Formel:



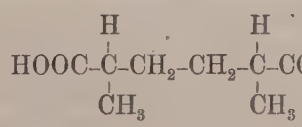
erwies.

Der nach II erhaltene Körper ist ein sehr labiles Isomeres von I; denn sowohl beim Schmelzen, als beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Essigester geht er unter Abschaltung von Jodessigester[1]) (durch den Geruch nachgewiesen) in den Aethylenditetrahydroisochinolinium m o n o jodidessigsäureäthylester vom F. P.

[1]) Beim Schmelzen des stabilen Produkts I tritt kein Jodessigestergeruch auf.

157°—159° über. In einander überführen lassen sich diese beiden Isomeren nicht. Ihre Bildungsweisen sind prinzipiell von einander verschieden; denn das eine Mal geht man von einer einsäurigen Base aus, dem Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester, das andere Mal aber von einer zweisäurigen, dem Acthylenditetrahydroisochinolid. Da nun der auf dem zweiten Weg dargestellte labile Körper schon beim Umkrystallisieren eine Molekel Jodessigester abspaltet, so kann dieser nicht in das stabile Isomere übergehen, und dass sich das stabile Produkt in das labile verwandle, ist ebenfalls ausgeschlossen.

Bei einem Vergleich dieses Esters, der zwei asymmetrische Stickstoffatome durch eine Kohlenstoffkette verbunden enthält, mit den analogen Körpern mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen scheint auf den ersten Anblick der wesentliche Unterschied der beiden Körperklassen darin zu bestehen, dass hier von vorn herein zwei Valenzen des Stickstoffs durch die Ringebene festgelegt sind, dass also die Auswahl bei der Addition eine beschränktere ist. Man vergleiche in dieser Hinsicht obgenannten Ester mit den disubstituierten ωω′ Dikarbonsäuren in unserem Fall mit der αα′ Dimethyladipinsäure



Doch ist die Verschiedenheit beider Körperklassen nicht bloss durch die Thatsache, dass zwei Valenzen des Stickstoffs durch den Ring gesättigt sind, bedingt, denn man kennt ja auch Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, bei denen auch zwei Valenzen an der Ringbildung beteiligt sind und die teils benachbart, teils durch eine Kohlenstoffkette mit einander verbunden sind (wenn diese Kette sich auch im Ring selbst befindet).

Ich erinnere z. B. nur an die Hexahydrochinolinsäure, die Hexahydrocinchomeronsäure und das γ-Amino-α,αα′trimethylpiperidin, die alle in zwei stereoisomeren Formen auftreten. Der wesentliche Unterschied beider Körperklassen liegt wohl in der verschiedenen Bildungsweise derselben. Während die asymmetrischen Kohlenstoffatome durch Substitution entstehen, kommen die asymmetrischen Stickstoffatome durch Addition zustande. Hiebei bilden sich bei den Kohlenstoffverbindungen beide Isomere gleichzeitig, während die asymmetrischen cyklischen Diammoniumsalze erst bei ihrer Darstellung auf verschiedenen Wegen in isomeren Formen auftreten. Es existiert also keine vollkommene Analogie zwischen beiden Körperklassen, dazu kommt noch der grosse Unterschied in der Stabilität zwischen asymmetrischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen. Eine ungefähre Vorstellung über die chemische Verschiedenheit der isomeren Formen kann man sich aus dem auf S. 17 gezeichneten Schema machen.

Während nun die Versuche, bei cyklischen asymmetrischen Ammoniumsalzen mit nur einem Stickstoffatom in der Molekel Isomere zu erhalten, wohl als aussichtslos bezeichnet werden dürfen, ist hier das Gebiet gefunden, auf dem nach weiteren Isomeren zu suchen ist. Eine nähere Untersuchung dieser asymmetrischen Ammoniumsalze kann auch erst die definitive Aufklärung bringen, welcher Art diese Isomerie ist. Diese Untersuchungen werden sich auf Variierung der anzulagernden Radikale, Umlagerungsversuche stabilerer Isomerer und endlich auf die optische Aktivierung dieser Körper erstrecken müssen.

Gerade die optische Aktivierung asymmetrischer Stickstoffverbindungen steht heute im Mittelpunkt des Interesses, da dadurch die Analogie zwischen dem asym-

metrischen Stickstoffatome und Kohlenstoffatome erst endgültig bewiesen ist. Die erste optisch aktive asymmetrische Stickstoffverbindung beschrieb 1891 Le Bel[1]). Dieser Forscher wollte das Isobutylyropyläthylmethylammoniumchlorid mittelst Pilzkulturen aktiviert haben. Das Präparat verlor aber seine Drehung und konnte seither selbst bei Darstellung der Zwischenprodukte in reiner Form (W. Markwald und A. v. Dorste-Hüelschoff[2]) weder mit aktiven Säuren, noch mit Pilzen aktiv erhalten werden. Auch die Versuche E. Wedekind's[3]), die darauf hin zielten, das Phenylmethylallylbenzylammoniumjodid zu aktivieren, ergaben ein negatives Resultat. Ein weiterer Versuch der spontanen Spaltung durch Krystallisation, den Wedekind mit dem enantimorph krystallisierenden Piperidiniumessigsäureoxydhydrat[4]) ausführte, blieb ebenfalls ohne Erfolg. Erst in neuerer Zeit ist es nun Pope und Peachy[5]) gelungen, durch Anwendung der relativ sehr starken d-Camphersulfosäure das schon mehrfach erwähnte Phenylmethylallylbenzylammoniumjodid Wedekind's in die optischen Komponenten zu zerlegen.

Durch diese Erfolge ermutigt, versuchte auch ich einige der mir zur Verfügung stehenden asymmetrischen Ammoniumsalze zu aktivieren. Die von Pope und Peachy angegebene Methode wurde auf das Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid[6]) $CH_3.N(C_6H_4:C_3H_6)C_3H_5J$, das Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid $C_2H_5N(C_6H_4:C_3H_6)C_3H_5J$ und den Kairoliniumjodidessigsäureäthylester $CH_3N(C_6H_4:C_3H_6)CH_2COOC_2H_5J$ angewandt. Alle drei Versuche lieferten

---

[1]) Compt. rend. 112, 724.
[2]) Ber. 32, 560—564.
[3]) Wedekind, Habilitationsschrift pag. 83 ff.
[4]) Ber. 32, 725.
[5]) Transactions of the chem. Soc. 75, 1127 u. 79, 828.
[6]) Wedekind, Ber. 35, 183.

ein negatives Resultat. Bei den beiden erstgenannten Salzen konnten überhaupt keine krystallisierten Campher-sulfonate erhalten werden und das sehr hygroskopische Camphersulfonat des Kairoliniumessigesters zeigte die molekulare Drehung $[M]_D = 51{,}9^0$ d. h. die des Campher-sulfosäurejon's. Diese Ergebnisse sprechen natürlich nicht gegen die Möglichkeit der Spaltung der erwähnten Salze.

Bei der Untersuchung der Ammoniumessigester stiess Wedekind[1]) auf ein ganz eigentümliches Verhalten von einzelnen derselben beim Schmelzen. Dieselben erstarren nämlich nach erfolgtem Schmelzen wieder, um dann bei beträchtlich höherer Temperatur abermals zu schmelzen. Bei der näheren Untersuchung der nach dem ersten Schmelzen erhaltenen festen Körper stellte es sich heraus, dass quartäre Salze vorlagen, die nicht mehr das Radikal CH_2COOR enthielten. Es handelt sich also hier nicht um eine Umlagerung, sondern um einen Vorgang, der sich nur durch die Annahme einer doppelten Dissoziation erklären lässt.

Schmilzt man z. B. den Kairoliniumjodidessigsäure-äthylester, so erhält man das Dimethyltetrahydrochinolinium-jodid. Diese Reaktion erklärt sich so, dass das Jodid in zweifacher Richtung gespalten wird, einmal in Methyl-tetrahydrochinolin und Jodessigester, dann in Tetrahydro-chinolinoessigester und Jodmethyl:

$$2(C_6H_4:C_3H_6):\ \overset{\displaystyle CH_2COOC_2H_5}{\underset{\displaystyle CH_3}{N{-}J}} \quad =$$

$$(C_6H_4:C_3H_6):N.CH_3 + JCH_2COOC_2H_5$$

$$+ (C_6H_4:C_3H_6):N.CH_2COOC_2H_5 + JCH_3$$

[1]) Ber. 35, 768 ff.

Von diesen Spaltungsstücken verbinden sich Kairolin und Jodmethyl quantitativ zu Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, während die beiden andern Stücke nicht mit einander reagieren. Diese als Doppeldissoziation zu betrachtende Erscheinung konnte nun sowohl in der grossen Stabilitätsdifferenz zwischen Anfangs- und Endprodukt ihre Ursache haben, als auch in der Beweglichkeit des Methyls liegen, das bei den der Umsetzung fähigen Ammoniumessigestern immer vorhanden war. Untersuchungen, an denen ich mich beteiligte, haben für die letztere Ansicht gesprochen.

So lässt sich aus der Schmelze des N-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylesters

$$CH_3 . (C_6H_4 : C_3H_6)NCH_2COOC_2H_5J \text{ (F. P. } 118^0—119^0)$$

das Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid (F.P. 176°) in quantitativer Ausbeute isolieren. Ebenso verhält sich der N-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester (F. P. 157°—159°), aus dessen Schmelze man das Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid (F. P. 185°)[1]) erhält.

Die beiden entsprechenden Aethylverbindungen geben dagegen beim Schmelzen keine Doppeldissoziationsprodukte. Auch der Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester reagiert beim Schmelzen nicht nach obigem Schema; ebenso verhält sich der Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester, während beim Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester sich die Doppeldissoziation, wenn auch erst bei höherer Temperatur vollzieht, so dass man als festes isolierbares Produkt das Dimethylpiperidiniumjodid (F. P. 334°) erhält. Das Auftreten des furcht-

---

[1]) Das synthetische Salz zeigt den F. P. 189°, vgl. auch Ferratini, Gazz. chim. 22 [II] 425.

bar zu Thränen reizenden Geruchs nach Jodessigester ist ein vorzügliches Kriterium dafür, ob Reaktion im Sinne der Doppeldissoziation eingetreten ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dass die Ursache der Doppeldissoziation bei gewissen Ammoniumessigestern allein in der Beweglichkeit der Methylgruppe zu suchen ist. Die Grösse des Stabilitätsunterschieds zwischen Anfangs- und Endprodukt wirkt lediglich günstig in den einzelnen Fällen, wie ein Vergleich des Verhaltens von Kairolinium- und Isokairoliniumjodidessigester zeigt.

War aber die leichte Beweglichkeit der Methylgruppe die Ursache der Doppeldissoziation, so musste sich diese Erscheinung bei Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff noch viel augenfälliger zeigen. Das auf sein diesbezügliches Verhalten untersuchte Hydrochlorid des Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylesters (F. P. 95°—97°) ergab nun, das dieses Salz schon beim Umkrystallisieren salzsaures Tetrahydrochinolin (F. P. 181°) giebt. Ob sich aber dieser Vorgang durch die Doppeldissoziationsgleichung:

$$2(C_6H_4:C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)HCl = (C_6H_4:C_3H_6)NH.HCl + (C_6H_4:C_3H_6):N.(CH_2COOC_2H_5) + ClCH_2COOC_2H_5$$

ausdrücken lässt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da in der syrupösen chlorhaltigen Mutterlauge kein Chloressigester nachgewiesen werden konnte. Immerhin ist diese Erklärung nicht ausgeschlossen, da Chloressigester und Tetrahydrochinolinoessigester in der Wärme auf einander einwirken, wobei der Geruch nach Chloressigester verschwindet.

Der Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester ist eine ausserordentlich schwache Base, die etwa zwischen die Alkyldiphenylamine und das Triphenylamin zu stellen ist. Dies ergiebt sich daraus, dass das salzsaure Salz des

Esters durch Wasser, selbst bei 0°, momentan unter Abscheidung eines Oels gespalten wird, welches als Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester erkannt wurde (S.P.281°, des synthetischen 285°).

Das Ergebnis der Beobachtungen über das Verhalten von Ammoniumessigestern beim Schmelzen lässt sich dahin zusammenfassen, dass nur solche Salze durch Doppeldissoziation umgewandelt werden, welche leicht bewegliche Atomgruppen enthalten, von quartären Salzen also nur Abkömmlinge des Methylamins.

Verschiedene Versuche in der Tetrahydrochinolinreihe, die sich auch zum Teil auf die Isomeriefrage erstreckten, führten mich dazu, die bei der Darstellung von Kairoliniumjodidessigsäureäthylester[1]) aus Kairolin und Jodessigester als Nebenprodukte auftretenden Körper näher zu untersuchen. Hiebei stellte es sich heraus, dass bei dieser Reaktion sich eigentlich drei Körper bilden, nämlich als Hauptprodukt Kairoliniumjodidessigsäureäthylester $CH_3(C_6H_4:C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)J$ von F. P. 118°—119°, dann ein Körper vom F. P. 166°—167° und schliesslich ein dritter Körper vom F.P. 176°. Doch scheinen alle drei Produkte nicht bei jeder Darstellung gleichzeitig aufzutreten, während dies bei der gleichen Reaktion von Kairolin und Jodessigsäuremethylester[2]) der Fall zu sein scheint. Der Körper vom F. P. 166°—167° schied bei der Behandlung mit kalter Natronlauge ein Oel ab, war also tertiär und ergab sich durch die Analyse als jodwasserstoffsaures Kairolin $(C_6H_4:C_3H_6):N.CH_3.HJ$. Der Körper von F. P. 176° erwies sich analytisch als

[1]) Wedekind, Annalen 318, 110.

[2]) Wedekind, Annalen 318, 112—113 und Habilitationsschrift pag. 70.

Kairolinjodmethylat $(C_6H_4:C_3H_6):N(CH_3)_2J$ und konnte mit einem synthetischen Präparat identifiziert werden. Beide stimmten sowohl im Schmelzpunkt, als in Krystallform überein. Auch bei der Kombination von Kairolin mit Jodessigsäuremethylester entstehen dieselben beiden Körper als Nebenprodukte. Der eine schmilzt bei 166°—167° (nicht wie durch einen Druck- oder Schreibfehler angegeben bei 164°—166°) und scheidet bei der Behandlung mit Natronlauge ein Oel ab, ist also tertiär, auch in krystallographischer Beziehung erwies er sich mit jodwasserstoffsaurem Kairolin als identisch, nur waren hier die Krystalle mehr rötlich gefärbt und grösser als die mehr gelblichen Krystalle, die bei der Einwirkung des Aethylesters auf Kairolin entstehen. Die l. c. [1]) erwähnten „feinen weissen Nadeln," in die bei langsamer Krystallisation das Hauptprodukt eingebettet ist, sind ebenfalls mit Kairolinjodmethylat identisch, wie eine krystallographische Untersuchung ergab [2]).

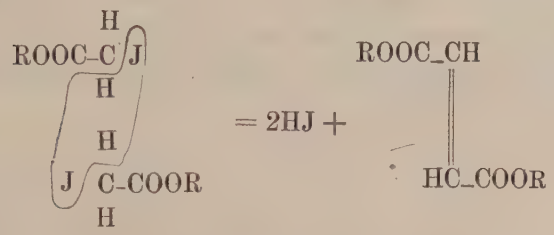
Was nun die Erklärung dieser etwas befremdlichen Thatsachen betrifft, so kann sich das jodwasserstoffsaure Kairolin dadurch gebildet haben, dass bei Einwirkung von Kairolin auf Jodessigester Jodwasserstoffsäure abgespalten wird, wie dies ja auch bei der Einwirkung

---

[1]) Annalen 318, 113 und Wedekind, Habilitationsschrift S. 70.

[2]) Herr Dr. A. Fock, der die Freundlichkeit hatte, die Präparate krystallographisch zu vergleichen, teilt darüber folgendes mit: Ein Grund, an der Identität des Kairolinjodmethylats mit den l. c. charakterisierten Nadeln zu zweifeln, scheint mir nicht vorhanden zu sein; denn bei rhombischen Prismen liegen die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu den Kanten und wenn die Prismen klein und dünn werden, so erhält man eben „Nadeln". Vgl. auch die krystallographische Beschreibung des Kairolinjodmethylats, Experimenteller Teil, S. 62.

von tertiären Aminen auf zweibasische Halogensäureester nachgewiesen ist[1]). Hierbei musste sich dann Fumarsäureester bilden, der bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte[2]).



Rätselhafter ist die Bildungsweise des zweiten Körpers, des Dimethyltetrahydrochinoliniumjodids, wenngleich die Entstehung dieses Körpers aus Kairoliniumjodidessigester bei den Vorgängen der Doppeldissoziation einen Schluss auch auf seine Bildungsweise hier zu ziehen, nahe legt. Da aber bei seiner Entstehung Wärme nicht angewandt wird, so fällt diese Erklärung von vornherein weg. Erklärt können die bei seiner Bildung sich abspielenden Vorgänge folgendermassen werden:

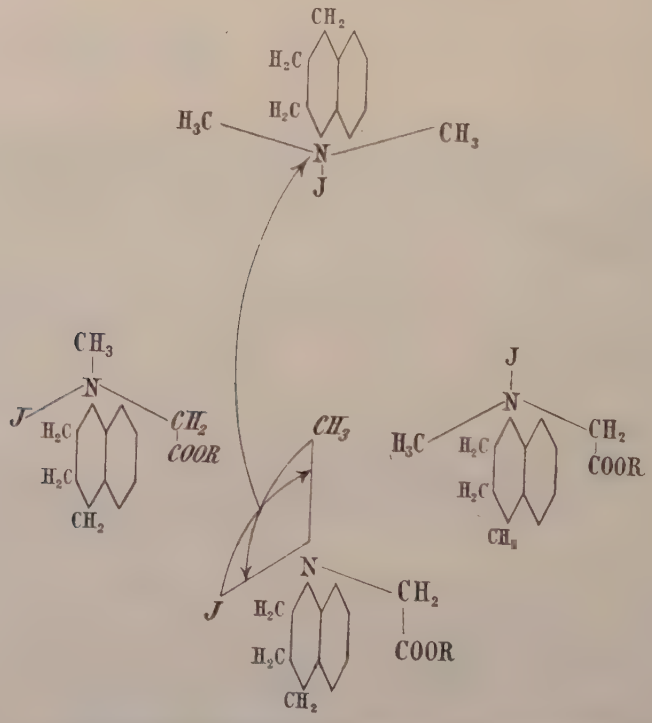
Bei der Anlagerung von Jodessigester an Kairolin gehen sowohl der Essigesterrest, als auch das Jod zuerst an die beiden Nebenvalenzen des Stickstoffs, denn die drei Hauptvalenzen sind in einem tertiären Amin ja durch die drei Radikale besetzt. Bei dem nun folgenden Platzwechsel von Jod und Methyl ist die intermediäre Bildung von Jodmethyl nicht ausgeschlossen, dieses reagiert dann mit dem noch unveränderten Kairolin, wobei

---

[1]) Wedekind, Ber. 34, 2077 ff.

[2]) Der Nachweis des Fumarsäureesters in dem stark nach Jodessigester riechenden ätherischen Auszug, in dem sich auch noch Tetrahydrochinolinoessigester befindet, wird wohl kaum gelingen.

Kairolinjodmethylat resultiert. Ein Platzwechsel von Jod und Methyl ist anzunehmen, da ja der Halogenvalenz im pentavalenten Stickstoff eine besondere Richtung zugeschrieben[1]) wird, nämlich die in der Bischoff'schen Pyramide nach der Spitze derselben führende. Nach dieser Erklärung lassen sich dann die verschiedenen bei dieser Reaktion sich abspielenden Vorgänge folgendermassen formulieren:



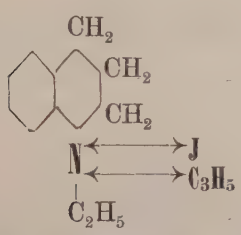
Der Kreuzungspunkt der beiden Pfeile soll die mögliche Bildung von Jodmethyl veranschaulichen; diese Vorgänge lassen sich besonders gut am Modell (vgl. Annalen 318, 117 ff.) klar machen.

[1]) Bischoff, Ber. 23, 1971—1972, und Wedekind, Habilitationsschrift S. 7.

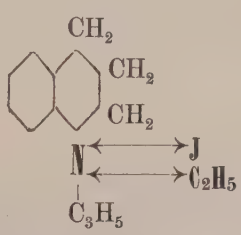
Als feste Endprodukte erhält man dann Kairoliniumjodidessigester und Kairolinjodmethylat.

Bei der Darstellung von Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid aus Aethyltetrahydrochinolin und Allyljodid (I) einerseits und aus Allyltetrahydrochinolin und Aethyljodid (II) andererseits, entsprechend dem Schema

I



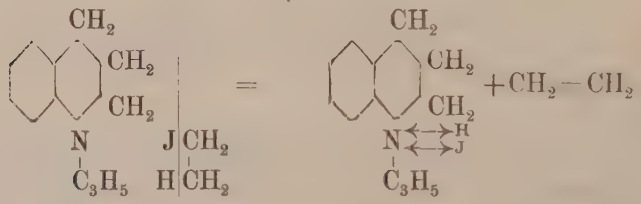
II



ergab sich einmal, dass die Schwierigkeiten, ein bestimmtes System zu bilden, wachsen je nach dem Weg, den man zum Aufbau desselben beschreitet[1]). Die Verbindung von Allyljodid mit Aethyltetrahydrochinolin vollzieht sich unter starkem Erwärmen und ist über Nacht fertig. Dagegen erfolgt die Anlagerung von Aethyljodid an Allyltetrahydrochinolin so langsam, dass erst nach einem Monat sich Krystalle zu bilden beginnen, und erst nach 6 Monaten hat sich etwas mehr als die Hälfte der Komponenten mit einander verbunden. Die auf dem Weg I erhaltenen Krystalle hatten die verlangte Zusammensetzung und schmolzen bei 119°—120°, während die nach II erhaltenen einen Schmelzpunkt von 133°—134° zeigten. Die Analyse des nur mit Aceton auf Thon gewaschenen Krystallpulvers ist aber nicht einwandfrei, Kohlenstoff und Wasserstoff differieren um ca $^1/_2$% mit der Theorie, dagegen wurden

[1]) Wedekind, Annalen 318, 94.

2% N zuviel gefunden. Die aus dem nach 6 Monaten noch nicht verbundenen Teil durch Erhitzen im Einschmelzrohr (auf 100°) gewonnenen Krystalle schmolzen bei 168° bis 170° und schieden in der Kälte mit Natronlauge behandelt ein Oel ab, sodass also hier ein tertiäres Salz vorlag. Die Analyse spricht für jodwasserstoffsaures Allyltetrahydrochinolin, auch konnte das Salz mit einem synthetischen Präparat verglichen werden. Es tritt uns also auch hier wieder die Erscheinung entgegen, dass tertiäre Stickstoffbasen auf Halogenverbindungen unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure wirken können:



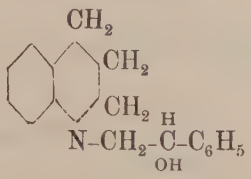
Dass beim Erhitzen Zersetzung eingetreten war, ergab sich daraus, das beim Oeffnen der Röhre sich ziemlich starker Druck (C_2H_4) zeigte.

Das Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid ist also nur auf einem Wege (I) zugänglich. Es liegt dies wohl weniger an der schwachen Basizität von Allyltetrahydrochinolin, als an der grossen Reaktionsträgheit des Aethyljodids[1]).

In den Plan der vorliegenden Arbeit war auch anfänglich die Untersuchung von Körpern aufgenommen, die sowohl ein asymmetrisches Stickstoffatom, als auch ein

[1]) Wedekind, Annalen 318, 93. Vgl. auch die Bildung von Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid, Ber. 35, 183.

asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten sollten. Als Ausgangsmaterial sollte vorerst das Phenylkairolylkarbinol:



dienen. Zu dieser Verbindung suchte ich durch Reduktion des Phenacyltetrahydrochinolins zu gelangen. Hiebei stiess ich auf eine bemerkenswerte Beständigkeit der Ketongruppe dieser Base gegen reduzierende Mittel. Aluminiumamalgam in grossem Ueberschusse in der Hitze, Natriumamalgam, Natrium in ätherischer Lösung und Zinn und Salzsäure liesen den Körper unverändert. Erst durch Anwendung von Natrium in siedendem Alkohol, und Jodwasserstoffsäure mit rotem Phosphor als Reduktionsmittel wurde ein mit Säuren verharzender rotbrauner Syrup erhalten, der kaum noch basische Eigenschaften zeigte. Es wirkt hier offenbar das Ringstickstoffatom hindernd gegen die Aufnahme von Wasserstoff in der Ketongruppe (vgl. die leichte Reduzierbarkeit des Acetophenons), ähnliches ist bei der Doppelbindung der Fall: Beständigkeit des Allyltetrahydrochinolins gegen saure Reduktionsmittel.

Experimenteller Teil.

1. Versuche in der Tetrahydroisochinolinreihe.

a) Verfahren zur Darstellung tertiärer Tetrahydroisochinolinbasen.

Die Darstellung tertiärer Tetrahydroisochinolinbasen erfolgte nach der bei den tertiären Tetrahydrochinolinen üblichen Methode, durch Reduktion der Isochinolinjodalkylate mit Zinn und Salzsäure.

Isokairolin (N-Methyltetrahydroisochinolin)

$CH_3 . N : (iC_6H_4 : C_3H_6)$.

10 gr Isochinolinjodmethylat[1]) vom F. P. 159° werden in der 12fachen Menge rauchender Salzsäure gelöst und in der Wärme mit der $3^1/_2$fachen Menge Zinn reduziert. Da bei der gleichen Behandlung des Isochinolins[2]) ein Teil des Materials sich der Hydrierung entzieht, so wurde nach dem Abdampfen der Salzsäure die ganze Operation wiederholt. Nachdem abermals die Salzsäure verjagt war, wurde alkalisch gemacht, die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wird soweit eingeengt, bis sich das salzsaure Salz auszuscheiden beginnt, dann wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach

[1]) Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. 5, 307.
[2]) Ber. 26, 1209.

dem Verjagen desselben rektifiziert. Bei 212° geht ein schwach gelblich gefärbtes, stark ammoniakalisch riechendes Oel über, das in reinem Zustand farblos ist. Die Ausbeute betrug 4 gr = 77 % der Theorie.

0,1431 gr Subst.: 0,4271 gr CO_2, 0,1174 gr H_2O
$C_{10}H_{13}N$ ber. 81,63 % C, 8,84 % H
gef. 81,40 % C, 9,18 % H.

Das Chloroplatinat des Isokairolins zersetzt sich bei 209°, Ferratini[1]) giebt den Zersetzungspunkt 208° bis 209° an.

0,235 gr Subst.: 0,0649 gr Pt
$(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ ber. 27,98 % Pt
gef. 27,62 % Pt.

Das Pikrat erhält man durch Vermischen der Base mit der berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und durch Fällen des Salzes mit Aether. Dasselbe bildet gelbe Krystalle, die den von Ferratini angegebenen Zersetzungspunkt (148°—150°)[1]) zeigen.

Mit Jodmethyl erhält man das ebenfalls von Ferratini beschriebene Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid (Isokairolinjodmethylat) $(iC_6H_4 : C_3H_6)N(CH_3)_2J$ (F. P. 189°), welches sich auch direkt aus Tetrahydroisochinolin und überschüssigem Jodmethyl bildet.

Das Isokairolin ist eine starke Base, es bildet mit Salzsäure beim Zusammenbringen starke Nebel und erwärmt sich lebhaft.

N-Aethyltetrahydroisochinolin
$C_2H_5 . N : (iC_6H_4 : C_3H_6)$.

12 gr Isochinolinjodäthylat[2]) werden in der beim Isokairolin angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert

[1]) Gazz. chim. 22 [II], 425.

[2]) Rec. trav. chim. 5, 307 u. Monatsh. f. Chemie 15, 303.

und aufgearbeitet. Die aus dem Hydrochlorid mit Alkali frei gemachte Base wird im Wasserstoffstrom rektifiziert und siedet konstant bei 235°—237°. Das Aethyltetrahydroisochinolin ist ein hellgelbes Oel, das stark basisch riecht. Die Ausbeute war etwa 79 % der Theorie.

0,1765 gr Subst.: 0,5286 gr CO_2, 0,1493 gr H_2O
$C_{11}H_{15}N$ ber. 81,99 % C, 9,32 % H
gef. 81,68 % C, 9,46 % H.

Das Chloroplatinat dieser tertiären Base krystallisiert aus heissem Wasser in schönen rotgelben Blättchen vom F. P. 169°.

0,3101 gr Subst.: 0,0838 gr Pt
$(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$ ber. 26,56 % Pt.
gef. 26,70 % Pt.

Das Pikrat entsteht durch Vermischen der Komponenten in alkoholischer Lösung; es ist erst nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein und bildet gelbe Nädelchen, die bei 121° schmelzen.

0,1129 gr Subst.: 15 cm^3 N (17°,727 mm)
$C_{17}H_{18}O_7N_4$ ber. 14,36 % N
gef. 14,75 % N.

Das neutrale Oxalat bildet sich aus der Base und der berechneten Menge Oxalsäure in wässriger Lösung und krystallisiert aus Wasser in feinen farblosen Nädelchen, die bei 110° schmelzen.

0,0686 gr Subst.: 0,1756 gr CO_2, 0,0481 gr H_2O
$C_{24}H_{32}O_4N_2$ ber. 69,90 % C, 7,77 % H
gef. 69,71 % C, 7,99 % H.

Auch das Hydrojodid des Aethyltetrahydroisochinolins krystallisiert gut: es entsteht durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Jodkalium und bildet aus heissem Wasser hellgelbe Nädelchen vom F. P. 170°.

0,3074 gr Subst.: 10,6 cm³ $^1/_{10}$ n Silberlösung
$C_{11}H_{16}NJ$ ber. 43,94 % J
gef. 43,79 % J.

Auch mit Phenacylbromid verbindet sich die Base momentan unter starker Erwärmung. Aus siedendem Aceton erhält man das Phenacyläthyltetrahydroisochinoliniumbromid in weissen mikroskopischen Kryställchen, die sich bei 166°—167° zersetzen.

N-Benzyltetrahydroisochinolin
$C_7H_7 . N : (iC_6H_4 : C_3H_6)$.

Behufs Gewinnung dieser Tertiärbase musste zunächst das noch nicht beschriebene Isochinolinjodbenzylat dargestellt werden. Dasselbe entsteht durch Vermischen molekularer Mengen der Komponenten, wobei man zweckmässig mit etwas Aether verdünnt. Nach etwa 4 Tagen ist die Reaktion beendet. Das Isochinolinjodbenzylat wird aus Wasser umkrystallisiert und schmilzt bei 175° bis 176°.

0,308 gr Subst.: 8,9 cm³ $^1/_{10}$ n Silberlösung
$C_{16}H_{14}NJ$ ber. 36,6 % J
gef. 36,7 % J.

Dieses quartäre Jodid ist durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet: es bildet prächtige tafelförmige Krystalle. Herr Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, dieselben zu messen, die Beschreibung lautet:

Isochinolinjodbenzylat.

Krystallsystem: monoklin.

a:b:c = 0,5842:1:1,3498

$\beta = 82^0\ 16^1/_2'$

Beobachtete Formen: b={010}∞P∞, a={100}∞P∞, m={110}∞P, q={011}P∞, l={012}$^1/_2$P∞ und o={211}2P2.

Die gelblich gefärbten Krystalle sind teils tafelförmig nach b{010}, teils mehr prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 2 mm lang bez. breit und $^1/_2$ mm dick. Von den angegebenen Formen herrschen a{100}, b{010} und q{011} gleichmässig vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten oder ganz fehlen:

	Beobachtet	Berechnet
a : m = (100) : (110) =	59° 56′	—
b : q = (010) : (011) =	36° 47′	—
a : q = (100) : (011) =	85° 23′	—
m : q = (110) : (011) =	62° 10′	61° 54′
m : q = ($\bar{1}$10) : (011) =	70° 54′	70° 38′
b : l = (010) : (012) =	56° 2′	56° 13′
o : a = (211) : (100) =	52° 25′	52° 14′
o : b = (211) : (010) =	50° 39′	50° 34′
o : m = (211) : ($1\bar{1}$0) =	78° 0′	77° 46′.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach a{100}.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene b{010}.

Auslöschungsrichtung des Lichts auf der Fläche b{010} ca 14° gegen die Vertikalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

2E sehr gross; durch die Fläche a{100} gesehen, machen sich die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfelds bemerkbar.

Die Reduktion wurde in der beim Isokairolin beschriebenen Art mit 17 gr Isochinolinjodbenzylat durch-

geführt. Die erhaltene tertiäre Base wurde im Vakuum rektifiziert: sie geht bei 18 mm Druck zwischen 194° und 197° über. Das N-Benzyltetrahydroisochinolin ist ein hellgelbes dickes Oel von stark basischem Geruch.

0,0992 gr Subst.: 0,3112 gr CO_2, 0,072 gr H_2O
$C_{16}H_{17}N$ ber. 86,10 % C, 7,62 % H
gef. 85,56 % C, 8,12 % H.

Ausbeute schliesslich 43 % der Theorie.

Das Chloroplatinat des N-Benzyltetrahydroisochinolins bildet aus heisser konzentrierter Salzsäure bei vorsichtigem Eindampfen kleine, braune Pyramiden von anscheinend rhombischem Habitus. Es ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und zersetzt sich bei 219°.

0,135 gr Subst.: 0,031 gr Pt
$(C_{16}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ ber. 23,01 % Pt
gef. 22,96 % Pt.

Das saure oxalsaure Benzyltetrahydroisochinolin erhält man, wenn man die Base mit Oxalsäure (auch im Ueberschuss) in Alkohol zusammenbringt und das Salz mit Aether fällt. Man erhält so weisse Nädelchen vom F. P. 198°. Die wässerige Lösung des Salzes rötet Lakmuspapier.

0,1072 gr Subst.: 0,2703 gr CO_2, 0,0618 gr H_2O
$(iC_6H_4 : C_3H_6)NC_7H_7O_2C\text{–}CO_2H$ ber. 69,01 % C, 6,07 % H
gef. 68,77 % C, 6,45 % H.

Für sauerstoffhaltige tertiäre Tetrahydroisochinolinbasen wurden die in der normalen Reihe gebräuchlichen Methoden angewandt. Es wurde dargestellt:

Tetrahydroisochinolinoessigsäure-äthylester
$(iC_6H_4 : C_3H_6)NCH_2COOC_2H_5$.

Eine Mischung von 16 gr Tetrahydroisochinolin[1]) (2 Mol.) und 7,9 gr Chloressigsäureäthylester erwärmt sich sehr stark und ist sofort mit Krystallen durchsetzt. Man kocht die Masse erschöpfend mit Aether aus und fraktioniert die Base nach dem Abdunsten des Aethers im Vakuum. Bei 184°—185° geht bei 16 mm ein schwach gelb gefärbtes Oel von charakteristischem Geruch über. Die Ausbeute an reiner Base betrug 7,2 gr = 52,6 % der Theorie. Die Komponenten hatten sich übrigens quantitativ umgesetzt, wie das gewogene Tetrahydroisochinolinchlorhydrat zeigte: gef. 10,7 gr ber. 11 gr.

0,1479 gr Subst.: 0,3855 gr CO_2, 0,1039 gr H_2O
$C_{13}H_{17}O_2N$ ber. 71,23 % C, 7,76 % H
gef. 71,08 % C, 7,86 % H.

Beim Lösen der Base in Salzsäure tritt schwaches Erwärmen und Nebelbildung auf.

N-Phenacyltetrahydroisochinolin.
$(iC_6H_4 : C_3H_6) : NCH_2COC_6H_5$.

Man bringt zwei Mol. Gew. Tetrahydroisochinolin mit einem Mol. Gew. ω-Bromacetophenon zusammen, wobei man zweckmässig mit etwas Aether verdünnt und kühlt. Die Mischung erwärmt sich stark. Nach beendeter Reaktion kocht man wiederholt mit Aether aus. Man ver-

---

[1]) Die Ausbeuten an Tetrahydroisochinolin bei einer zweimaligen Reduktion von Isochinolin mit Zinn und Salzsäure sind besser, dagegen führt die Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol schneller zu der hydrierten Base.

jagt den Aether und erhält eine braunrote allmählich krystallinisch werdende Masse, die auf Thon abgepresst und mit Alkohol gewaschen wird. Aus Alkohol erhält man die Base in gelben Nädelchen, die bei 100°—101° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Auf die Reinheit des angewandten Phenacylbromids ist besonders zu achten.

0,1065 gr Subst.: 0,3160 gr CO_2, 0,0666 gr H_2O

$C_{17}H_{17}ON$ ber. 81,27 % C, 6,77 % H

gef. 80,92 % C, 7,0 % H.

b) Quartäre Ammoniumsalze und Vergleich der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Kombinationen.

Die Gewinnung der beschriebenen Tertiärbasen ermöglichte es, die Isomeriefrage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Es wurden folgende quartäre Ammoniumsalze dargestellt:

Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid

$(iC_6H_4 : C_3H_6) . N . C_2H_5(CH_2C_6H_5)J.$

Beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen Aethyltetrahydroisochinolin und Benzyljodid vollzieht sich die Reaktion unter lebhafter Erwärmung schnell: man erhält eine hellgelbe, teilweise durchsichtige, krystallinische Masse, die sich in siedendem Aceton auflöst. Aus dieser Lösung krystallisiert das Jodid in grossen farblosen Tafeln. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man bei langsamem Verdunsten schön ausgebildete, monokline Krystalle, die scharf bei 133° unter Zersetzung schmelzen.

0,1023 gr Subst.: 0,2132 gr CO_2, 0,0539 gr H_2O

$C_{18}H_{22}NJ$ ber. 56,99 % C, 5,80 % H

gef. 56,84 % C, 5,89 % H.

Das Jodid bildet mit Merkurijodid ein in Essigester lösliches Doppelsalz.

Aethylbenzyltetrahydroisochinoliniumjodid

$(iC_6H_4 : C_3H_6)N(CH_2C_6H_5)C_2H_5J$.

1,1 gr Benzyltetrahydroisochinolin wurden mit 0,8 gr Aethyljodid vermischt. Das Gemenge trübte sich und schied zunächst ein Oel ab, darauf bildeten sich Krystalle und in 8 Tagen war alles erstarrt. Durch Krystallisation aus Aceton erhält man dieselben prächtigen Tafeln wie bei der Kombination Aethyltetrahydroisochinolin + Benzyljodid; auch der Zersetzungspunkt ist derselbe.

0,1959 gr Subst.: 5,2 cm^3 $^1/_{10}$ n Siberlösung

$C_{18}H_{22}NJ$ ber. 33,51 % J

gef. 33,71 % J.

Herr Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der auf beiden Wegen erhaltenen asymmetrischen Jodide krystallographisch zu vergleichen; die nachstehend mitgeteilten Messungsdaten bestätigen die durch obige Angaben schon wahrscheinlich gemachte Identität beider Kombinationen.

Aethyl-benzyl-tetrahydroisochinoliniumjodid.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1{,}591 : 1 : ?$

$\beta = 63^0\,40'$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$ und $m = \{110\}\infty P$.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind tafelförmig nach der Fläche c{001} und etwa bis zu 1 mm dick und 3—4 mm lang bezw. breit. Zwillinge nach c{001} nicht selten; durch diese Neigung zur Zwillingsbildung wird es bedingt, dass die Fläche c{001} stets mehrfache Spiegelbilder giebt und dementsprechend die Messungsresultate stark schwanken.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) =$	$63^0\,40'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$70^0\,5'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$75^0\,25'$	$75^0\,15'$

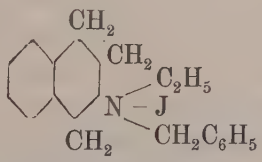
Spaltbarkeit merklich nach der Symmetrieebene.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c{001} tritt eine optische Axe aus und zwar hart am Rand des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β.

Hiezu ist zu bemerken, dass zum Vergleich sowohl Krystalle aus Aceton, als solche aus Wasser herangezogen wurden: eine Umlagerung eines etwa primär vorhanden gewesenen labilen, isomeren Jodids ist also ausgeschlossen.

Das Experiment hat also ergeben, dass das Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid



nur in einer inaktiven Form existiert.

Benzyltetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäureäthylester.

Kombination von Benzyltetrahydroisochinolin mit Jodessigsäureäthylester

$(iC_6H_4 : C_3H_6) . N . (CH_2C_6H_5) . (CH_2COOC_2H_5)J.$

Eine Mischung von 3,1 gr Benzyltetrahydroisochinolin und 3 gr Jodessigsäureäthylester erwärmt sich ganz schwach und wird allmählich zähe. Nach 8 Tagen ist alles fest geworden. Das Jodid löst sich in siedendem Aceton und schiesst daraus beim Erkalten in gelblichen Krystallen an, die sich bei 154—155° zersetzen.

0,1224 gr Subst.: 0,2457 gr CO_2, 0,0613 gr H_2O

$C_{20}H_{24}O_2NJ$ ber. 54,92 % C, 5,49 % H

gef. 54,75 % C, 5,60 % H.

Kombination von Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester mit Benzyljodid.

$(iC_6H_4 : C_3H_6) . N . (CH_2COOC_2H_5)(CH_2C_6H_5)J.$

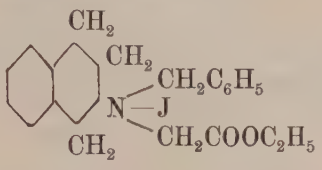
1 gr Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester und 1 gr Benzyljodid werden zusammengegeben. Das Jodid löst sich in dem Ester auf und dann tritt unter starker Erwärmung Verbindung ein. Aus siedendem Aceton krystallisiert der Körper in denselben hellgelben Krystallen, wie das auf dem andern Wege erhaltene Jodid; auch der Zersetzungspunkt ist derselbe (154°—155°)

0,1818 gr Subst.: 0,0971 gr AgJ

$C_{20}H_{24}O_2NJ$ ber. 29,06 % J

gef. 28,86 % J.

Es existiert also auch der Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester



nur in einer Form.

Phenacyltetrahydroisochinoliniumbromidessigsäureäthylester

$(iC_6H_4 : C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)(CH_2COC_6H_5)Br.$

Eine Mischung von 4,8 gr Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester und 4,4 gr Phenacylbromid verbindet sich unter schwacher Erwärmung ziemlich schnell. Die durchsichtige zähe Masse wird in Aceton gelöst und das Salz ganz vorsichtig in der Kälte mit Aether gefällt, wobei das anfangs ausfallende Oel schliesslich krystallinisch wird. Nach dreimaligem Reinigen zeigen die gelblichweissen mikroskopischen Kryställchen den Zersetzungspunkt 89°—90°.

0,1585 gr Subst.: 0,0704 gr Ag Br

$C_{21}H_{24}O_3NBr$ ber. 19,14 % Br

gef. 18,90 % Br.

Kombination von Phenacyltetrahydroisochinolin mit Bromessigsäureäthylester.

Phenacyltetrahydroisochinolin und Bromessigester werden in den berechneten Mengen gemischt, mit wenig Aceton versetzt und unter gelindem Erwärmen die Lösung herbeigeführt. Nach dem Verdunsten des Acetons wird

noch kurz bis zum Schmelzen der Masse erwärmt. Das Gemisch erstarrt hierauf zuerst krystallinisch, verflüssigt sich dann allmählich wieder und die schwarze schmierige Masse kann nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden. Auf diesem Weg ist also das quartäre Bromid nicht zugänglich.

---

2. Isomere Diammoniumsalze.

Aethylenditetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester.

$[(iC_6H_4 : C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)]_2C_2H_4J_2$.

1. Kombination von Aethylenjodid mit Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester.

Es werden 2 Molekeln Tetrahydroisochinolinoessigester und 1 Molekel Aethylenjodid zusammengegeben. Bei gelindem Erwärmen löst sich das Aethylenjodid in der Base. Nach ca. 8 Tagen hat sich eine zähe schwarze Masse gebildet. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man rötlichgelbe hübsche Kryställchen, die bei 168° —169° schmelzen. Für die Analyse wurde das Salz noch zweimal in Alkohol umgelöst und mit Aether gefällt. Die so erhaltenen fast farblosen mikroskopischen Täfelchen schmelzen ebenfalls bei 168°—169°.

0,1369 gr Subst.: 0,0901 gr AgJ

$C_{28}H_{38}O_4N_2J_2$ ber. 35,28 % J

gef. 35,56 % J.

Für die Kombination von Aethylenditetrahydroisochinolid mit Jodessigester musste diese bisher unbekannte Base zuerst gewonnen werden.

Aethylenditetrahydroisochinolid
$C_2H_4[(iC_6H_4 : C_3H_6)N]_2$.

Tetrahydroisochinolin (2 Mol.) und Aethylenbromid (1 Mol.) verbinden sich beim Stehen in der Kälte während eines Tags zu einer zähen rotbraunen Masse. Erwärmen ist zu vermeiden. Man löst die Masse in möglichst wenig Alkohol, macht alkalisch und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine bräunliche Masse, die bald krystallinisch erstarrt. Die mit Tierkohle gekochte Lösung in Ligroin scheidet beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator über Paraffin die Base in hübschen rhomboedrischen hellgelben Krystallen ab, die bei 94°—96° schmelzen.

0,1021 gr Subst.: 0,3066 gr CO_2, 0,0785 gr H_2O
$C_{20}H_{24}N_2$ ber. 82,19 % C, 8,22 % H
gef. 81,90 % C, 8,60 % H.

2. Kombination von Aethylenditetrahydroisochinolid mit Jodessigsäureäthylester
$C_2H_4[(iC_6H_4 : C_3H_6) : N)]_2(JCH_2COOC_2H_5)_2$.

Es wurden 1,5 gr Aethylenditetrahydroisochinolid (1 Mol.) in 2 Mol. Jodessigester unter gelindem Erwärmen zur Lösung gebracht. Beim Erkalten wurde die Masse zähe und beim Durchkneten mit Aether erhielt man ein zwischen 50° und 60° schmelzendes gelbes Krystallpulver, das am besten in Essigester gelöst und mit Ligroin gefällt wurde. Man erhielt so beinahe weisse, mikroskopische Kryställchen, die bei 157°—159° schmolzen.

0,1770 gr Subst.: 0,0839 gr AgJ
$C_{24}H_{31}N_2O_2J$ ber. 25,10 % J
gef. 25,61 % J.

Da sich hienach das Monoadditionsprodukt gebildet hatte, wurde 1 Mol. Base mit etwas mehr als 2 Mol. Jodessigester in ein Rohr eingeschmolzen und ca. 2 Stunden bei 50° gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse wieder mit Aether durchgeknetet, wobei sich dasselbe gelbe Krystallpulver abschied wie das erste Mal. Dasselbe wurde nun abfiltriert und bis zum Verschwinden des Jodessigestergeruchs mit Aether ausgewaschen. Es wurde dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das so behandelte Krystallpulver schmilzt bei 51°—53° unter starkem Schäumen. Beim Schmelzen (mit einer grösseren Probe ausgeführt) spaltet sich Jodessigester ab (am Geruch erkenntlich). Auch beim Kochen mit Wasser tritt starker Jodessigestergeruch auf und es scheidet sich dann beim Erkalten das Monoadditionsprodukt vom F.P. 157°—159° aus. Aus Essigester und aus Alkohol erhält man ebenfalls beim Umkrystallisieren den Aethylenditetrahydroisochinoliniummonojodidessigsäureäthylester $C_2H_4[(iC_6H_4:C_3H_6)N]_2J(CH_2COOC_2H_5)$. In kaltem Chloroform ist das Salz leicht löslich, beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt aber ein bräunliches Oel, das etwas nach Jodessigester riecht. Das trockene geruchlose Krystallpulver verschmiert beim Liegen im Präparatenglas schon nach einem Tag oberflächlich und schmilzt an der Sonne teilweise.

0,2526 gr Subst.: 0,1602 gr AgJ

$C_{28}H_{38}O_4N_2J_2$ ber. 35,28 % J

gef. 34,27 % J.

Dieses Salz stellt also ein ausserordentlich labiles Isomeres des nach 1. gewonnenen stabilen Aethylenditetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylesters dar.

Aethylendikairoliniumjodid

$[(C_6H_4 : C_3H_6)NCH_3]_2C_2H_4J_2$.

1. Kombination von Kairolin mit Aethylenjodid.

In 5 gr Kairolin (2 Mol.) werden 4,8 gr Aethylenjodid (1 Mol.) gelöst. Nach 1—2 Tagen ist die Masse fest geworden. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Jodid in drusigen schwarzen Krystallen, die bei 154°—156° schmelzen.

0,1645 gr Subst.: 0,1391 gr AgJ

$C_{22}H_{30}N_2J_2$ ber. 44,10 % J
gef. 45,69 % J.

Die Krystalle waren also noch stark mit Jod verunreinigt. Bei öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas schwefliger Säure erhält man schliesslich hellbraune noch etwas durch Jod gefärbte glänzende Täfelchen, die sich bei 164°—165° zersetzen.

0,2211 gr Subst.: 0,1821 gr AgJ

$C_{22}H_{30}N_2J_2$ ber. 44,1 % J
gef. 44,5 % J.

Bei einem Versuch, durch fraktionierte Krystallisation Isomere zu bekommen, wurde immer derselbe Körper vom F. P. 164°—165° erhalten.

Aethylenditetrahydrochinolid

$C_9H_{10}N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NC_9H_{10}$.

Das für die andere Kombination nötige Aethylenditetrahydrochinolid wurde gewonnen, indem man Tetrahydrochinolin (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol,) fünf Stunden im Wasserbad erwärmte. Nach dieser Zeit ist

alles fest geworden. Aus Alkohol erhält man beim Umkrystallisieren kein einheitliches Produkt, deshalb wird die ganze Masse in möglichst wenig Alkohol gelöst, alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein braunes Oel, das mit Ligroin und Tierkohle gekocht wird. Man verdunstet das Lösungsmittel im Vakuumexsiccator über Paraffin und erhält so nach dem Abpressen der hinterbliebenen Masse auf Thon ein ziemlich unreines Krystallpulver vom F.P. 125°—130° Ausbeute sehr schlecht (aus 10 gr Tetrahydrochinolin 1,5 gr Dibase).

2. Kombination von Aethylenditetrahydrochinolid mit Methyljodid

$$C_2H_4[(C_6H_4 : C_3H_6)N]_2(JCH_3)_2.$$

1 gr Base wird mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls hinterbleibt eine zähe braune Masse, die sich beim Durchkneten mit Aether in ein braungelbes Krystallpulver verwandelt, das nach dem Waschen mit Aether bei 145°—146° schmilzt. In Alkohol gelöst, fällt der Körper mit Aether als Oel aus, ebenso lässt er sich auch aus anderen Lösungsmitteln nicht fest erhalten. Da keine Analyse gemacht werden konnte, so bleibt es fraglich, ob ein Isomeres vorliegt.

3. Spaltungsversuche mit d-Camphersulfosäure.

Nach der von Pope und Peachy[1]) angegebenen Methode wurden zu aktivieren versucht:

Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid[2]).

29,5 gr des Jodids werden mit der berechneten Menge camphersulfosaurem Silber verrieben und mit einer Mischung von Aceton-Essigester ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand mit wasserfreiem Essigester aufgenommen. Nach dem vollständigen Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune schmierige Masse, die selbst in der Kälte nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Das ausgeschiedene Jodsilber wog 21,7 gr (ber. 22 gr), die Umsetzung war also quantitativ.

Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid[3]).

Der Spaltungsversuch wurde mit 25 gr des Jodids, wie angegeben, ausgeführt. Es hinterblieb schliesslich eine grünliche schmierige Masse, die im Eisschrank nach ca. $1^1/_2$ Wochen erstarrte, aber schon beim Herausstechen aus der Krystallisierschale wieder verschmierte. Auch hier war die Umsetzung quantitativ verlaufen (AgJ ber. 17,6 gr, gef. 17,7 gr).

Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester[4]).

24,5 gr Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester wurden, wie oben angegeben, in das Campher-

[1]) Transactions of the chem. Soc. 75, 1127 u. 79, 828.
[2]) Wedekind, Ber. 35, 183.
[3]) pag. 63.
[4]) Wedekind, Annalen 318, 110.

sulfonat verwandelt. Das abfiltrierte Jodsilber wog 15,7 gr (ber. 15,9 gr). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels giesst man den dickflüssigen Rückstand in eine Krystallisierschale und lässt ihn im evakuierten Exsiccator stehen. Nach einem Tag ist alles fest geworden. Man krystallisiert jetzt aus wasserfreiem Essigester um und erhält nach mehrmaligem Umlösen das Camphersulfonat in schönen weissen, sehr hygroskopischen Nädelchen, die bei 92—95° schmelzen.

0,4032 gr Subst.: 0,1934 gr $BaSO_4$

$C_{24}H_{35}O_6NS$ ber. 6,88 % S

gef. 6,59 % S.

Die Untersuchung im Landoltschen Polarisationsapparat ergab folgendes Resultat:

0,7606 gr Subst. in Wasser zu 25 cm^3 gelöst gaben im 2 dm-Rohr

$$\alpha = +0{,}68^\circ$$

$$[\alpha]_D = +11{,}7^\circ$$

$$[M]_D = +51{,}9^\circ$$

(= molekulare Drehung des Camphersulfosäurejons).

Es war also keine Spaltung eingetreten.

---

4. Beobachtungen über Doppeldissoziation[1]).

Kairolinjodmethylat

$C_9H_{10}N(CH_3)_2J$

erhält man als Doppeldissoziationsprodukt des N-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylesters. 5 gr dieses Salzes werden während etwa einer halben

---

[1]) Siehe auch Ber. 35, 766 ff.

Stunde auf 120° erwärmt (F. P. 118°—119°), wobei sie nach erfolgtem Schmelzen wieder teilweise fest werden. Nach dem Erkalten wird die intensiv nach Jodessigester riechende Schmelze auf Thon ausgepresst, in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt: man erhält 1,9 gr Kairolinjodmethylat (F. P. 176°), während theoretisch 2 gr zu erwarten sind. Mit einem Tropfen der an der Wand des Gefässes hängenden Flüssigkeit konnte nach der Methode von Siwoloboff[1]) der Siedepunkt bestimmt werden: gefunden wurde 161°—164°, für Jodessigester ist der Siedepunkt zu 167° angegeben.

0,3267 gr Subst.: 0,2652 gr AgJ

$C_{11}H_{16}NJ$ ber. 43,94% J

gef. 43,86% J.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Jodid synthetisch hergestellt durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Kairolin und Jodmethyl; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether erhält man fast farblose Nädelchen, welche, ebenso wie das Dissoziationsprodukt, bei 176° schmelzen.

0,3121 gr Subst.: 0,2536 gr AgJ

$C_{11}H_{16}NJ$ ber. 43,94% J

gef. 43,90% J.

Bemerkenswert ist, dass beim Kairolinjodmethylat Schmelz- und Zersetzungspunkt nicht zusammenfallen, denn nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zum grössten Teile. Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung erfolgt erst einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts.

Aus dem quartären Jodid wurde mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt und in das Chloroplatinat

---

[1]) Ber. 19, 795.

übergeführt. Dasselbe krystallisiert aus siedendem Wasser in rotgelben glänzenden Tafeln, die bei 216° schmelzen.

0,1951 gr Subst.: 0,0523 gr Pt

$(C_{11}H_{16}N)_2H_2PtCl_6$ ber. 27,31% Pt

gef. 26,81% Pt.

N-Aethyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester

$(C_6H_4:C_3H_6)N.C_2H_5(CH_2COOC_2H_5)J.$

Ein Gemisch von 1 gr Aethyltetrahydrochinolin und 1,4 gr Jodessigsäureäthylester beginnt nach drei Tagen Krystalle auszuscheiden; aber erst nach zwei Monaten haben sich die Komponenten zu ca. 70% verbunden. Durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Aether erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 128° bis 130° schmelzen.

0,3083 gr Subst.: 0,191 gr AgJ

$C_{15}H_{22}O_2NJ$ ber. 33,87% J

gef. 33,80% J.

Beim Schmelzen dieses asymmetrischen Jodids beobachtet man sofort eine lebhafte Gasentwicklung. Die Schmelze riecht jedoch nicht nach Jodessigester und liefert kein festes krystallisierbares Produkt. Es ist also keine Doppeldissoziation eingetreten.

Auch drei homologe Jodessigestersalze aus der Tetrahydroisochinolinreihe, das Methyl-, Aethyl- und Benzylderivat, wurden auf ihr Verhalten beim Schmelzen untersucht. Dasselbe entsprach vollkommen dem in der normalen Reihe.

Isokairoliniumjodidessigsäureäthylester

$(iC_6H_4:C_3H_6)N.CH_3.(CH_2COOC_2H_5)J.$

Isokairolin und Jodessigsäureäthylester verbinden sich momentan unter starker Erwärmung. Die zuerst zähe Masse

wird krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die daraus erhaltenen gelblichen Kryställchen schmelzen bei 156—157°.

0,2167 gr Subst.: 6 cm³ $^1/_{10}$ n Silberlösung

$C_{14}H_{20}O_2NJ$ ber. 35,18% J

gef. 35,16% J.

Erhitzt man das Jodid ca. $^1/_2$ Stunde auf 160°, so findet zwar keine Ausscheidung von fester Substanz statt, es bildet sich aber eine zähe, durchsichtige Schmelze, die intensiv nach Jodessigester riecht und von diesem durch Waschen mit Aether befreit wird. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether erhält man farblose Blättchen, die gegen 185° schmelzen und sich als Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid erwiesen.

N-Aethyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester.

$(iC_6H_4 : C_3H_6)N . C_2H_5 . (CH_2COOC_2H_5)J$

Dieses Salz erhält man aus Aethyltetrahydroisochinolin und Jodessigester, die sich unter schwachem Erwärmen mit einander verbinden. Ein geringer Teil bleibt aber flüssig und wird erst nach ca. 8 Tagen fest. Durch Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man das Salz in kleinen farblosen Krystallen vom Zersetzungspunkt 109 bis 110°. Für die Analyse wurde es mehrmals aus Alkohol-Aether umkrystallisiert.

0,1326 gr Subst.: 0,0827 gr AgJ

$C_{15}H_{22}O_2NJ$ ber. 33,87% J

gef. 33,70% J.

Wie zu erwarten war, erleidet dieses quartäre Jodid, dessen Zersetzungspunkt auffallend niedrig liegt (109 bis 110°), keine Doppeldissoziation. Die Schmelze wurde ca. $^1/_2$ Stunde auf 120° gehalten: anfangs trat lebhafte Gas-

entwicklung ein, dann bildete sich eine klare Flüssigkeit. Jodessigester war nicht vorhanden, ein festes Produkt liess sicht nicht isolieren.

Dasselbe Verhalten zeigt der

Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester[1])

$(iC_6H_4:C_3H_6)N(CH_2C_6H_5)(CH_2COOC_2H_5)J.$

Beim Schmelzen desselben tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Die Schmelze riecht nicht nach Jodessigester und ein festes Produkt lässt sich aus derselben nicht gewinnen.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigten zwei Jodessigesterderivate der Piperidinreihe, der N-Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester und der N-Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester[2]). Während der erstere glatt in das Dimethylpiperidiniumjodid überging, war Doppeldissoziation beim andern nicht nachzuweisen.

N-Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester

$(CH_2)_5N.CH_3.(CH_2COOC_2H_5)J.$

Von den beiden Wegen, die zu diesem Salz führen — Vereinigung von N-Methylpiperidin mit Jodessigester und Addition von Jodmethyl an Piperidino-N-essigester — ist der zweite vorzuziehen. Piperidinoessigester wird in ätherischer Verdünnung tropfenweise mit einem Mol.-Gew. Jodmethyl versetzt; nach 12 Stunden ist das quartäre Salz vollständig abgeschieden. Durch Krystallisation aus sie-

---

[1]) pag. 42.

[2]) Wedekind, Ber. 35, 180.

dendem Alkohol erhält man prächtige, farblose Krystalle, die bei 100° getrocknet werden.

0,3198 gr Subst.: 0,24 gr AgJ

$C_{10}H_{20}O_2NJ$ ber. 40,58% J

gef. 40,53% J.

Das reine Jodid schmilzt scharf bei 158°—159°.

Als dasselbe etwa $^1/_4$ Stunde auf 165° erhitzt war, erstarrte die Schmelze beim Erkalten wieder vollständig und schmolz durch erneutes Erhitzen wieder bei 157° bis 159°. Die Dissoziation vollzieht sich in diesem Fall erst bei höherer Temperatur; bei 175° tritt schwache Gasentwicklung ein und die ursprünglich hellgelbe Schmelze wird immer dunkler. Eine deutliche Ausscheidung von festem Produkt tritt aber nicht ein. Dass trotzdem die erwartete Umsetzung stattgefunden hat, zeigt sich an dem starken Geruch nach Jodessigester, der beim Eindunsten des ätherischen Auszugs der erkalteten Schmelze auftritt. Letztere wird dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und liefert so schwach bräunlich gefärbte Prismen, die sich erst bei 334° zersetzen und sich als das erwartete Dimethylpiperidiniumjodid $(CH_3)_2N(CH_2)_5J$ erwiesen.

Das zum Vergleich synthetisch hergestellte Dimethylpiperidiniumjodid[1]) zersetzt sich genau bei derselben Temperatur (334°).

0,3053 gr Subst.: 0,2967 gr AgJ

$C_7H_{16}NJ$ ber. 52,7 · % J

gef. 52,51% J.

Trotz der grossen Beständigkeit des Methylpiperidiniumjodidessigesters tritt also auch hier Doppeldissoziation ein.

---

[1]) Aus Piperidin, Jodmethyl (3 Mol.) und alkoholischem Kali, vergl. Annalen 247, 56.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen der

Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester[1])

$(CH_2)_5N(CH_2C_6H_5)(CH_2COOC_2H_5)J.$

Erhitzt man denselben einige Zeit etwas über seine Zersetzungstemperatur (193—194°), so beobachtet man bald eine lebhafte Gasentwicklung; die Schmelze erstarrt aber nicht wieder und riecht nicht nach Jodessigester. Der Schmelzrückstand lässt sich nicht zur Krystallisation bringen. Der ätherische Auszug desselben hinterlässt eine rein aromatisch, nicht stechend riechende Substanz. Es ist also in diesem Falle, wie zu erwarten war, keine Doppeldissoziation eingetreten.

Wenn nun die Anschauung, dass die geschilderte Doppeldissoziation die Beweglichkeit des Methyls zur Ursache habe, richtig war, so musste diese Erscheinung noch augenfälliger auftreten bei solchen Salzen, in denen Methyl durch den noch beweglicheren Wasserstoff ersetzt war, also bei den Hydrohalogeniden tertiärer Aminoessigester. Es wurde daher das

Hydrochlorid des Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylesters

$(C_6H_4:C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)HCl$

dargestellt. Dasselbe entsteht, wenn man die freie Base[2]) unter Kühlung mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure zusammenbringt. Es bildet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der auf Thon ausgepresst

---

[1]) Wedekind, Ber. 35, 180. Der für diesen Versuch nötige Benzylpiperidiniumjodidessigester wurde mir von Herrn Dr. E. Wedekind gütigst überlassen.

[2]) Wedekind, Annalen 316, 110.

und im Vakuum scharf getrocknet wird; 1 gr Ester liefert 1,1 gr salzsaures Salz (Theorie 1,17 gr), dasselbe bildet Blättchen, sintert bei 90° und schmilzt bei 95—97° unter stürmischer Gasentwicklung (Chlorwasserstoff).

Es ist nicht möglich, den Körper für die Analyse[1]) unverändert umzukrystallisieren; nach dem Lösen in absolutem Alkohol oder in Chloroform und Fällen mit Aether erhält man nämlich schöne farblose Nadeln, die erst bei 180° schmelzen und über den Schmelzpunkt erhitzt sublimieren. Dieselben erwiesen sich als salzsaures Tetrahydrochinolin (F. P. 181°)[2]).

0,1622 gr Subst.: 0,1387 gr AgCl

$C_9H_{12}NCl$ ber. 21,07% Cl

gef. 21,14% Cl.

Auch das aus diesem gewonnene Chloroplatinat konnte mit einem synthetischen Präparat identifiziert werden.

Das Hydrochlorid des Tetrahydrochinolinoessigesters hat also thatsächlich die erwartete Umsetzung erlitten, und zwar schon während des Umkrystallisierens.

Der salzsaure Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester, welcher übrigens auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Esters entsteht, ist eine ausserordentlich unbeständige Substanz. Durch Wasser wird das Salz — selbst bei 0° — momentan gespalten unter Abscheidung eines Oels. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten desselben zeigte das hinterbleibende Oel den Siedepunkt 281° (Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester siedet an der Luft bei 285°)[3]). Der hydrolytisch abgespaltene Ester kann durch

---

[1]) Das Rohprodukt enthält stets etwas freie Salzsäure, die im Exsiccator nicht völlig entweicht.

[2]) Vergl. u. a. Ber. 32, 727.

[3]) Nach der Methode von Siwoloboff, Ber. 19, 795.

einen Ueberschuss von starker Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden, auf Zugabe von Platinchlorid entsteht aber keine Fällung.

Da die schön krystallisierenden Jodessigesterderivate der tertiären Basen sich häufig zur Charakterisierung der letzteren eignen werden, so sei es mir gestattet, die von E. Wedekind zusammengestellte Tabelle[1]), welche die wichtigsten Kennzeichen der bisher dargestellten Ammoniumessigester enthält, nebenstehend anzufügen.

---

5. Spezielle Versuche mit tertiären und quartären Tetrahydrochinolinen.

a) Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin.

Bei der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin[2]) entsteht zuerst ein hochschmelzendes Produkt, das seinerseits wieder aus zwei verschiedenen Körpern besteht, einem bei 166—167° schmelzenden und einem bei 176° schmelzenden. Im Sommer bildet sich hauptsächlich der erstere Körper (F. P. 166—167°). Im Winter ist noch nach 2 Tagen keine krystallinische Ausscheidung zu bemerken, die Masse ist jedoch dickflüssig geworden und erst beim Erwärmen auf ca. 20—30° scheiden sich ganz allmählich in derselben Krystalle ab. Aus dieser Krystallisation, die auch den normalen Kairoliniumjodidessigester enthält, gewinnt man durch fraktioniertes Krystallisieren den Körper von F. P. 176°.

---

[1]) Ber. 35, 1080.

[2]) Wedekind, Annalen 318, 110.

Basen	Aethylester			Methylester		
	Zersetzungspunkt	Krystallform	Doppeldissoziation	Zersetzungspunkt	Krystallform	Doppeldissoziation
Triäthylamin	—	—	—	138—139°	monoklin	0
Tripropylamin . . .	—	—	—	173—174°	rhomb.	0
Pyridin	—	—	—	144—145°	—	0
N-Methylpiperidin .	158—159°	—	Zu Dimethylpiperidiniumjodid	—	—	—
N-Benzylpiperidin .	193—194°	monoklin	0	als Bromid 193—194°	—	0
Chinolin	174°	—	—	151—152°	—	0
Kairolin	118—119°	monoklin	Zu Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid	150—155°	triklin	wie Aethylester
N-Aethyltetrahydrochinolin . .	128—130°	—	0	—	—	—
Isokairolin	156—157°	—	Zu Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid	—	—	—
N-Aethyltetrahydroisochinolin	109—110°	—	0	—	—	—
N-Benzyltetrahydroisochinolin	154—155°	—	0	—	—	—
Dimethylanilin . . .	126—127°	rhombisch	Zu Trimethylaniliniumjodid	104—105°	triklin	wie Aethylester
Dimethyl-p-toluidin	—	—	—	124—125°	monoklin	Zu Trimethyl-p-tolylammoniumjodid

Der Körper von F. P. 166—167° scheidet, in der Kälte mit Natronlauge behandelt, ein Oel ab, ist also tertiär, und wurde durch die Analyse als jodwasserstoffsaures Kairolin $C_9H_{10}NCH_3HJ$ erkannt.

1,1104 gr Subst.: 0,1758 gr CO_2, 0,0519 gr H_2O
0,1316 „ „ : 0,2102 „ „ 0,0542 „ „
0,2508 „ „ : 0,2138 „ AgJ
0,2324 „ „ : 0,1983 „ „

Berechnet für jodwasserstoffsaures Kairolin $C_{10}H_{14}NJ$:		gefunden:		
C	43,64%	43,43%	43,56%	C
H	5,09%	5,26%	(4,61%)	H
J	46,18%	46,06%	46,10%	J.

Aus 29 gr Kairolin ergaben sich bei dieser Reaktion 5 gr reinstes jodwasserstoffsaures Kairolin vom F. P. 166° bis 167°.

Herr Dr. A. Fock hatte die Güte, die Krystalle zu messen, er teilt darüber folgendes mit:

Jodwasserstoffsaures Kairolin[1]).

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1{,}1023 : 1 : 1{,}3274.$

$\beta = 71° 53'.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $m = \{110\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $q = \{021\}$.

Die etwas gelblich gefärbten Krystalle sind meist tafelförmig nach dem Pinakoid c {001} und nach der Axe a

[1]) Nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Fock sind die Krystalle identisch mit den in E. Wedekinds Habilitationsschrift pag. 68 und 71 beschriebenen; da die vorliegenden Krystalle aber wesentlich vollkommener ausgebildet waren, so wurde eine Neuberechnung aufgestellt.

verlängert. Manche Individuen erscheinen auch mehr prismatisch nach dem Doma q {021}. Die Dicke beträgt etwa $^1/_2$ mm, die Länge bis zu 3 mm. Von den angegebenen Formen treten b {010} und o {111} nur untergeordnet auf, geben aber ebenso wie m {100} gute Spiegelbilder, während die Flächen des Domas q {021} gekrümmt erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	92° 40′	—
$m : c = (110) : (001) =$	77° 36′	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	69° 46′	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	88° 11′	88° 3′
$b : q = (010) : (021) =$	ca. 21°	21° 37′

Spaltbarkeit deutlich nach c {001}.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c {001} tritt eine optische Axe aus, und zwar scheinbar ca. 10° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β.

Die Analyse des zweiten Körpers vom F. P. 176° ergab, dass Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid sich gebildet hatte. Dasselbe konnte mit einem synthetischen Präparat verglichen werden. Die beiden Körper stimmten sowohl im Schmelzpunkt, als auch in der Krystallform vollkommen überein und hatten die verlangte Zusammensetzung.

0,1021 gr Subst.: 0,1706 gr CO_2, 0,052 gr H_2O
0,3361 „ „ : 0,2717 „ AgJ

Für Kairolinjodmethylat $C_9H_{10}N:(CH_3)_2J$

Berechnet:	Gefunden:
C 45,67%	45,57% C
H 5,54%	5,70% H
J 43,94%	43,68% J.

34 gr Kairolin gaben 4 gr reinstes Kairolinjodmethylat.

Herr Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, auch diese Krystalle zu messen; die Beschreibung lautet:

Kairolinjodmethylat.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8386 : 1 : 0{,}5319.$

Beobachtete Formen: m={110}, a={100}, b={010} und o={111}.

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor, das eine synthetisch dargestellt, das andere bei der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin erhalten. Beide erwiesen sich als völlig identisch[1]).

Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und etwa 2 mm lang und 1 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone treten die Pinakoide a{100} und b{010} meist zurück oder fehlen ganz. Die Pyramide o{111} ist vielfach nur unvollständig ausgebildet, indessen ohne dass sich eine bestimmte Gesetzmässigkeit erkennen lässt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	79° 58′	—
$m : o = (110) : (111) =$	50° 23′	—
$b : o = (010) : (111) =$	—	65° 49′
$a : o = (100) : (111) =$	60° 50′	60° 45′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach c{001}.

Ebene der optischen Axen = c{001}.

Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar etwa 18° geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung der Axe a.

---

[1]) Nachträglich stellte Herr Dr. A. Fock auch noch die Identität der bei der Einwirkung von Jodessigsäuremethylester auf Kairolin auftretenden Nadeln (vergl. Wedekind, Annalen 318, 113) mit Kairolinjodmethylat fest.

Es treten also sowohl bei der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester, als auch von Jodessigsäuremethylester auf Kairolin dieselben Körper als Nebenprodukte auf, wie nicht anders zu erwarten war.

b) Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid $C_2H_5(C_6H_4:C_3H_6)NC_3H_5J$.

1) Kombination von Aethyltetrahydrochinolin mit Allyljodid.

Eine Mischung von 25 gr Aethyltetrahydrochinolin und 26,5 gr Allyljodid lässt man unter Wasserkühlung stehen. Die Masse erwärmt sich zuerst sehr stark, wobei sich ein dunkles Oel abscheidet, dann erstarrt das Ganze in einem halben Tag zu einem harten krystallinischen Kuchen, von dem die dunklen Anteile abgekratzt werden. Man löst nach dem Pulverisieren in Aceton und fällt das quartäre Jodid mit Aether aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man das Jodid rein in Form von schwach gelbrot gefärbten Blättchen, die sich bei 119—120° zersetzen.

0,1082 gr Subst.: 0,2032 gr CO_2, 0,0605 gr H_2O
0,3864 gr Subst.: 15,4 cm³ N (13°, 740 mm).

Für $C_{14}H_{20}NJ$

berechnet:	gefunden:
C 51,06 %	51,22 % C
H 6,08 %	6,25 % H
N 4,26 %	4,56 % N.

Aus dem Jodid wurde durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt und in das Chloro-

platinat übergeführt. Dasselbe bildet aus heissem Wasser schöne gelbe Krystalle, die sich bei 158--159° zersetzen.

0,1492 gr Subst.: 0,0357 gr Pt

$(C_{14}H_{20}N)_2H_2PtCl_6$ ber. 24,02 % Pt
gef. 23,93 % Pt.

2. Kombination von Allyltetrahydrochinolin mit Aethyljodid.

Allyltetrahydrochinolin[1]) (3,3 gr) und Aethyljodid (2,9 gr) scheiden nach dem Vermischen ganz allmählich ein braunes Oel ab, in dem sich nach etwa 1 Monat Krystalle zu bilden beginnen. Nach 2 Monaten wurde der flüssige Teil vom festen abgegossen und zur weiteren Krystallisation gestellt. Aus dem dicken, zähen mit einigen Kryställchen durchsetzten, dunklen Oel konnte kein festes Produkt gewonnen werden. Auch ein krystallisiertes Platindoppelsalz (über die Base) konnte nicht erhalten werden.

Der flüssige Teil hatte sich innerhalb weiterer 4 Monate etwa zur Hälfte krystallinisch verbunden. Die Krystalle wurden auf Thon abgepresst und mit Aceton gewaschen. Es hinterblieb ein gelbliches Krystallpulver, das sich bei 133—134° zersetzte.

0,1189 gr Subst.: 0,2200 gr CO_2, 0,0681 gr H_2O

$C_{14}H_{20}NJ$ ber. 51,06 % C, 6,08 % H
gef. 50,46 % C, 6,41 % H.

Für Stickstoff wurden aber 2 % zuviel gefunden (ber. 4,26 % N, gef. 6,28 % N).

Erhitzt man den zum zweiten Mal von den Krystallen abgeschlossenen Teil einige Tage im Einschmelzrohr auf 100°, so bildet sich zum grössten Teil ein

[1]) Wedekind, Ber. 35, 183.

dickes Oel, auf dem sich zuletzt einige Krystalle abscheiden. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich ein ziemlich starker Druck. Durch Lösen der Masse in Aceton und vorsichtiges Fällen mit Aether erhält man mikroskopische Kryställchen von gelblichweisser Farbe, die bei 169°—170° schmelzen und in der Kälte mit Natronlauge ein Oel abscheiden. Durch die Analyse ergab sich der Körper als jodwasserstoffsaures Allyltetrahydrochinolin, auch konnte das Salz mit einem synthetischen Präparat verglichen werden.

0,1402 gr Subst.: 0,2445 gr CO_2, 0,0724 gr H_2O
0,3146 „ „ : 12,8 cm³ N (20°,742 mm)
0,1645 „ „ : 0,1300 gr AgJ
0,1476 „ „ : 0,1166 „ „

Für jodwasserstoffsaures Allyltetrahydrochinolin $C_3H_5 . C_9H_{10} . N . HJ$		Für Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid $C_{14}H_{20}NJ$
ber.	gef.	ber.
C 48,0 %	47,57 %	51,06 %
H 5,0 %	4,58 %	6,08 %
N 4,67 %	4,54 %	4,26 %
J 42,33 %	42,68 % 42,70 %	38,60 %

Synthetisch erhält man das jodwasserstoffsaure Allyltetrahydrochinolin aus molekularen Mengen Tetrahydrochinolin und C_3H_5J, die sehr heftig auf einander einwirken, sodass gute Kühlung nötig ist. Aus Alkohol erhält man gelbe Nädelchen, die ebenfalls bei 169—170° schmelzen.

0,389 gr Subst.: 13 cm³ $^1/_{10}$ n Silberlösung
$C_{12}H_{16}$ NJ ber. 42,33 % J
gef. 42,44 % J.

Zum Allyltetrahydrochinolin selbst sei noch bemerkt, dass sich das bromwasserstoffsaure Salz bildet, wenn man 1 Molekulargewicht Allylbromid mit 1 Molekulargewicht Tetrahydrochinolin in ätherischer Lösung etwa 8 Tage stehen lässt. Aus Alkohol bildet dasselbe braune Krystalle von F. P. 164—165°.

0,2113 gr Subst.: 8,4 cm³ $^1/_{10}$ n Silberlösung
$C_{12}H_{16}$ N Br ber. 31,5 % Br
gef. 31,8 % „

Als 2 Molekulargewichte Base auf 1 Molekulargewicht Allylbromid einwirkten, konnte die Hälfte der angewandten Menge Tetrahydrochinolin wieder zurückgewonnen werden (Unterschied von Allylpiperidin[1]).

c) Reduktionsversuche mit N-Phenacyltetrahydrochinolin und Chinoliniumjodidessigsäureäthylester.

Versuch zur Gewinnung von Phenylkairolylkarbinol.

$$C_9H_{10}:N.CH_2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-C_6H_5$$

Es wurde versucht zu dieser Base durch Reduktion von Phenacyltetrahydrochinolin[2]) zu gelangen. Bei der Behandlung letzterer Base mit Natriumamalgam erhält man dieselbe, auch bei Anwendung eines grossen Ueber-

---

[1]) Wedekind, Ber. 35, 182 u. Mentschutkin, Zeitschr. für physik. Chemie 17, 227.

[2]) Kunckel, Ber. 30, 576.

schusses vom Reduktionsmittel, unverändert zurück. Ebenso wird dieselbe durch Natrium in ätherischer Lösung oder durch Aluminiumamalgam in siedendem Alkohol und in grossem Ueberschuss nicht angegriffen. Bei der Behandlung der Base mit Zinn und Salzsäure in der Siedehitze verharzt nur ein kleiner Teil derselben, wobei Geruch nach Phenacylchlorid auftritt, der grösste Teil kann wieder rein zurückgewonnen werden.

Erst bei Anwendung von Natrium in siedendem Alkohol wird die Base angegriffen. Es hinterbleibt beim Aufarbeiten des Reaktionsprodukts schliesslich ein braunrotes zähes Oel, das, mit Salzsäure behandelt, vollständig verharzt. Auch bei einem Versuch der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, wobei im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt wurde, erhielt man dasselbe schmierige, mit Säuren verharzende Oel.

Ein Versuch dieses Karbinol durch Reduktion von Chinolinbromphenacylat mit Zinn und Salzsäure nach der für die tertiären N-Alkyltetrahydrochinoline üblichen Methode darzustellen, misslang vollständig. Man erhielt bei Anwendung von 75 gr Chinolinbromphenacylat als mit Wasserdämpfen übergehende Base schliesslich 2 gr eines gelben stark basischen Oels, das bei 16 mm Druck bei 119—123° sott und an der Luft den Siedepunkt 244° zeigte; das Oel war also Tetrahydrochinolin, das noch weiter durch das Chloroplatinat identifiziert wurde.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Versuch, zu Tetrahydrochinolinoessigester durch Reduktion von Chinoliniumjodidessigester zu gelangen, offenbar an der leichten Verseifbarkeit des Esters scheiterte. Selbst eine Reduktion des Jodids mit dem neutralen Aluminiumamalgam führte nicht zum Ziel, da wahrscheinlich schon beim Abscheiden der Base durch Alkali und darauffolgendem Ausschütteln mit Aether Verseifung eintritt.

Der zu diesem Versuch nötige

Chinoliniumjodidessigsäureäthylester[1])
$(C_6H_4 : C_3H_6)N(CH_2COOC_2H_5)J$

wurde erhalten, indem man molekulare Mengen Chinolin und Jodessigsäureäthylester auf dem Wasserbad mit einander erwärmte. Das Reaktionsprodukt ist eine zähe braune Masse, die, auf Thon gestrichen, krystallinisch wird. Man wäscht das anhaftende Oel mit Alkohol weg und erhält schliesslich nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne braunrote Krystalle, die bei 174° schmelzen.

0,3427 gr Subst.: 0,2941 gr AgJ

$C_{13}H_{14}O_2NJ$	ber.	46,61 % J
	gef.	46,37 % „

[1]) Vgl. den analogen Methylester: Wedekind, Annalen 318, 107.

Carl Georgi, Universitäts-Buchdruckerei in Bonn.